Zur

Kenntnis der Thiazone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Aug. Lendle

(Sonnenberg-Wiesbaden).

Basel

L. Reinhardt, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Zur

Kenntnis der Thiazone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Aug. Lendle

(Sonnenberg-Wiesbaden).

Basel

L. Reinhardt, Universitäts-Buchdruckerei

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0022

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. **Piccard** für das rege Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, sowie Herrn Prof. **Nietzki** für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung dieser Arbeit stets erteilte, meinen besten Dank auszusprechen.

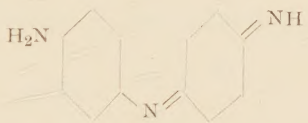
EINLEITUNG.

Im Jahre 1877 beobachtete Nietzki bei der gemeinsamen Oxydation von Para-Diaminen mit Monaminen die Bildung von Farbstoffen, für welche er später den Namen Indamine vorschlug.

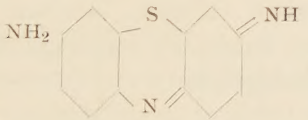
Witt und Köchlin erhielten einige Jahre später durch Einwirkung von Para-Diaminen auf Phenole gefärbte Substanzen, welche man als Indophenole bezeichnete.

Mit diesen beiden Arten von Verbindungen korrespondiert nun eine Anzahl schwefelhaltiger Substanzen, welche zuerst von Bernthsen in obige Körperklassen eingereiht wurden, und welche man nach Nietzki als Thiazime resp. Thiazone bezeichnet.

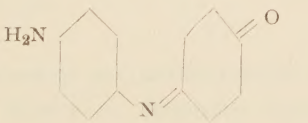
Dem einfachsten Indamin



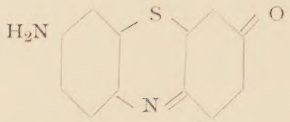
Phenylenblau, entspricht das Lauthsche Violett:



als einfachstes Thiazim; dem einfachsten Indophenol

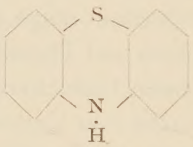


das Thionolin



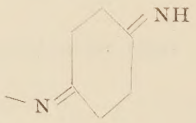
als einfachstes Thiazom.

Wie man aus vorstehenden Beispielen ersieht, verkettet der Schwefel zwei Benzolkerne mit einander, und es stehen daher die Thiazime zum Thiodiphenylamin in demselben Verhältnis, wie die gewöhnlichen Indamine zum Diphenylamin. Man kann nämlich, da das Schwefelatom in die Orthostellen zur Amidogruppe eingreift, das Thiodiphenylamin auffassen als Komplex von drei sechsgliedrigen Ringen nach folgendem Schema:



Da die Hydroxyl- und Amidoderivate des Thiodiphenylamins ungefärbte Verbindungen (Leukokörper) sind, so folgt daraus, dass als Chromophor nicht etwa die Gruppe:

anzusehen ist, sondern vielmehr, wie aus obigen Beispielen ersichtlich, die den Indaminen eigentümliche, in Parastellung stehende Chinondiimidgruppe



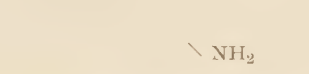
Obwohl dem Schwefelatom ein gewisser Einfluss auf die Färbung der Substanz zukommt, so scheint doch seine haupt-

sachliche Wirkung darin zu bestehen, dass es das Molekül befestigt; und zwar wird letztere Annahme dadurch begründet, dass die schwefelhaltigen Indamine und Indophenole durch Kochen mit verdünnten Sauren nicht, oder doch sehr schwer, die für die gewöhnlichen Indamine und Indophenole charakteristische Chinonspaltung eingehen.

Von den zahlreichen Thiazimen möge das zuerst von Caro durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff erhaltene Methylenblau besondere Erwähnung finden.

Es sind seit seiner Entdeckung eine Menge von verschiedenen Methoden zur Darstellung desselben ausgearbeitet worden, und möchte ich eine von diesen hier kurz erwähnen.

Nach dieser Methode nimmt man die Oxydation des Dimethylparaphenylendiamins nur bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron vor, wobei, wie Bernthsen zeigte, zunächst Amidodimethylanilinthiosulfosäure entsteht,



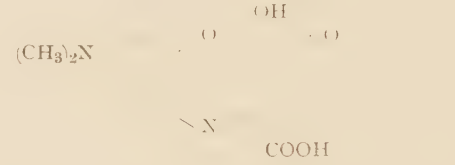
welche durch Reduktion in Amidodimethylanilinmercaptan:

und schweflige Säure zerlegt wird.

Beim Zusammenoxydieren dieses Mercaptans mit Dimethylanilin und nachherigem Kochen entsteht die Leukobase des Methylenblaus

Den erwähnten Thiazimen und Thiazonen ist eine Reihe von Körpern analog, für welche Nietzki den Namen Oxazime bezw. Oxazone vorschlug. Ihre Analogie ist darin zu erblicken, dass bei ihnen ein Sauerstoffatom dieselbe Rolle spielt, welche in jenen dem Schwefel zukommt.

Als wichtigstes Glied der Gruppe der Oxazone sei das Gallocyanin erwähnt. Es entsteht, wenn man in heisser alkoholischer oder Eisessiglösung Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure einwirken lässt, wobei unter Abspaltung von Dimethylparaphenylendiamin und Wasser sich der Farbstoff ausscheidet. Nach Nietzki kommt ihm folgende Konstitution zu:

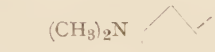


Vorliegende Arbeit hat nun den Zweck, einige Farbstoffe zu behandeln, welche diesem letzteren insofern analog sind, als sie anstatt eines Sauerstoff- ein Schwefelatom enthalten und also auch mit den oben erwähnten Thiazimen und Thiazonen korrespondieren.

Als Ausgangsmaterial für die nun zu behandelnden Körper diente die oben erwähnte, von Bernthsen erschlossene Amidodimethylanilinthiosulfosäure bezw. deren Reduktionsprodukt, das Mercaptan des Dimethylparaphenylendiamins.

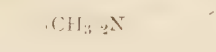
Bei der Darstellung dieser beiden Verbindungen hielt ich mich im wesentlichen an die von demselben mitgeteilten Methoden, welche ich im folgenden zunächst kurz wiedergeben will.

Darstellung der Amidodimethylanilinthiosulfosäure.



Man löst 8 gr salzsaures Nitrosodimethylanilin in 8 Teilen Wasser und $3^1/_2$ Teilen konzentrierter Salzsäure und reduziert sie durch allmähliches Eintragen von Zinkstaub, unter Kühlung mit Wasser. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden, neutralisiert man die überschüssige Salzsäure mit weiterem Zinkstaub unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Die filtrierte klare Lösung kühlt man auf 0° ab und oxydiert nun mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali, welche 5,5 gr festes Salz enthält. Zu dem entstandenen Oxydationsprodukte, welches sich in Form eines grünlichen Krystallbreies ausgeschieden hat, fügt man jetzt eine frisch bereitete Lösung von 22 gr unterschwefligsaurem Natron und 27 gr schwefelsaurer Thonerde, wodurch die Bildung obiger Thiosulfosäure veranlasst wird. Nach langerem Stehen scheidet sich dieselbe in Form grün gefärbter Kryställchen aus, welche abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und zur weiteren Reinigung in Soda gelöst und mit Essigsäure gefällt wurden.

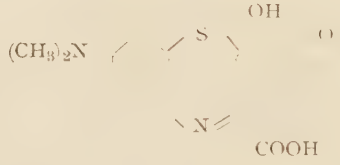
Darstellung des Mercaptans.



Zur Darstellung dieser Verbindung reduziert man die eben beschriebene Thiosulfosäure mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung,

unter Vermeidung zu hoher Temperatur. Das Ende der Reaktion ist eingetreten, sobald die anfängliche Schwefelwasserstoffentwicklung einer solchen von reinem Wasserstoff Platz gemacht hat. Aus dem schwach salzsauren, von Schwefelwasserstoff vollständig befreiten Filtrate kann man entweder durch Fallen mit essigsaurem Natron das Zinksalz des Mercaptans in Form eines weissen, sich an der Luft bläulich färbenden Pulvers gewinnen, oder in Form von Krystallen, indem man die schwach saure Flüssigkeit mit Zinkstaub vollkommen neutralisiert und längere Zeit stehen lässt.

Dimethylparaphenylendiaminthiosulfosäure oder das entsprechende Mercaptan mit Gallussäure.



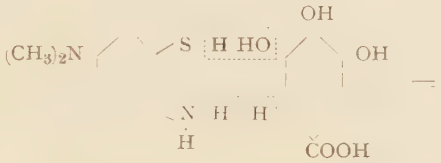
Zur Darstellung dieses Farbstoffes kann man sowohl von der eben beschriebenen Thiosulfosäure als auch von dem Mercaptane ausgehen.

I. Aus dem Mercaptan.

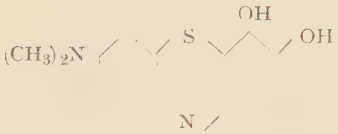
20 gr des Mercaptans in Form des Zinksalzes wurden in 20 gr Salzsäure und 100 gr Wasser in der Wärme gelöst, mit ca. 2 Liter Wasser verdünnt und nun mit Natronlauge versetzt, bis sich der gebildete Niederschlag von Zinkhydroxyd wieder löste. In diese alkalische Lösung giebt man nun 1 Mol. Gallussäure. An der sofort eintretenden, sich zunächst nur oberflächlich bemerkbar machenden Blaufärbung der Flüssigkeit konnte man leicht erkennen, dass die Gallussäure mit dem Mercaptane in Reaktion getreten war. Es bildet sich zunächst

die Leukobase des Farbstoffes, welche sich beim Schütteln der Lösung, namentlich aber beim Durchleiten von Luft zu der entsprechenden Farbbase oxydiert. Hat man einige Zeit Luft durchgeleitet und lasst sich in einer mit Kochsalz versetzten und filtrierten Probe bei fernerem Einwirken von Luft keine weitere Oxydation mehr bemerken, so salzt man das entstandene Natronsalz des Farbstoffes mit Kochsalz aus und filtriert es ab.

Zur Verdeutlichung der stattfindenden Reaktionen mögen folgende Schemata dienen.

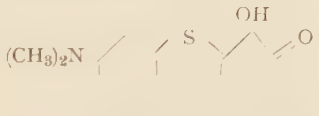


Mercaptan Gallussäure



Leukobase

Diese liefert in der alkalischen Lösung in Berührung mit Luft folgende Verbindung:

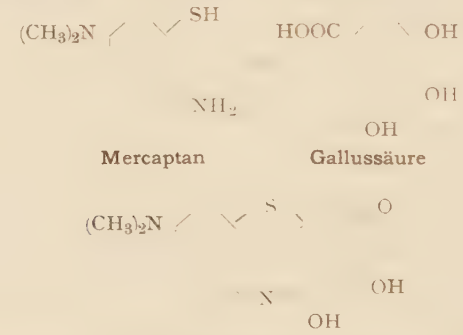


Nach dieser Annahme ist also eine OH-Gruppe der Gallussäure mit dem Wasserstoffatom der SH-Gruppe in Form von Wasser ausgetreten und der Schwefel hat nun eine bindende Rolle zwischen beiden Kernen angenommen, indem er in den Gallussäurekern eingreift.

Die Amidogruppe greift nach der Indophenol-Reaktion in

die Para-Stellung zum Hydroxyl ein, unter Bildung der chromophoren Gruppe:

Es hätte jedoch auch die Reaktion in anderem Sinne verlaufen können, was durch folgendes Schema verdeutlicht werde.



Hiernach wäre also die Carboxylgruppe der Gallussäure ausgetreten und die Bindung der Atome dann genau wie im ersten Falle erfolgt.

Die weiter unten mitgeteilten Analysenresultate bestätigen jedoch die erste Annahme.

II. Aus der Thiosulfosäure.

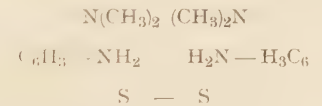
20 gr Thiosulfosäure werden mit 1 Mol. Gallussäure versetzt und dieses Gemenge nun in ca. 2 Liter heissen Wassers gelöst. Zu dieser Lösung fügt man jetzt 40 gr Natronlauge und erhitzt unter Anwendung des Bunsenschen Ventils ca. $1^1/_2$ Stunden zum gelinden Sieden, nach welcher Zeit die Bildung der Leukobase des Farbstoffes vollendet ist. Nachdem die Flüssigkeit etwas erkaltet ist, sättigt man die überschüssige Natronlauge mit doppeltkohlensaurem Natron ab und oxydiert nun die Leukobase durch Einleiten von Luft. Das Absättigen der überschüssigen Natronlauge mit doppeltkohlensaurem Natron hat den Zweck, den schädigenden Einfluss derselben auf den

Farbstoff zu beseitigen, indem sie dadurch in neutrales kohlensaures Salz übergeführt wird.

Nach völliger Oxydation fällt man das gebildete Natronsalz mit Kochsalz aus.

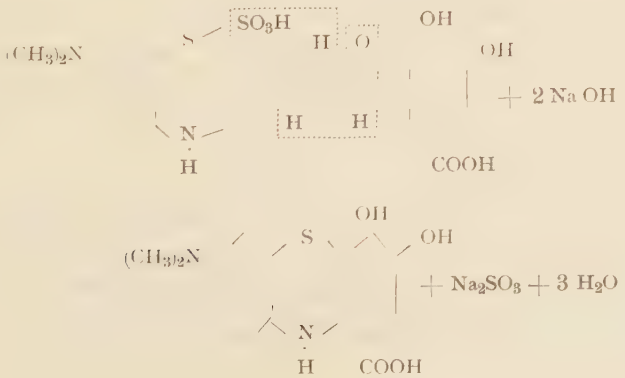
Der Vorteil der zweiten Methode beruht darin, dass man die Sulfogruppe der Thiosulfosäure nicht durch einen gesonderten Reduktionsprozess, sondern direkt durch blosses Erhitzen des Gemisches von Gallussäure und Thiosulfosäure mit Natronlauge als schwefligsaures Salz abspaltet, worauf dann die beiden Kerne auch direkt wie bei der ersten Methode unter Austritt von 3 Mol. Wasser ineinandergreifen.

Intermediär entsteht bei diesem Prozesse vielleicht auch noch das Disulfid des Dimethylparaphenylendiamins:



Denn nach den Angaben von Bernthsen soll dasselbe beim Behandeln der Thiosulfosäure mit Natronlauge unter Luftabschluss neben dem Mercaptane entstehen. Dasselbe würde dann ganz analog dem Mercaptane mit der Gallussäure zusammentreten.

Der Vorgang der Farbstoffbildung nach der eben beschriebenen Methode werde durch folgendes Schema veranschaulicht:



Zur weiteren Reinigung des auf die eine oder andere Art erhaltenen Farbstoffes verfuhr ich folgendermassen:

Zunächst stellte ich aus dem erhaltenen, mit Kochsalz ausgefällten Natronsalz den freien Farbstoff dar, indem ich dasselbe in sehr verdünnter Salzsäure löste, filtrierte und mit essigsaurem Natron fällte. Nachdem derselbe abcoliert und gut ausgewaschen war, stellte ich nach einer unten zu beschreibenden Art das salzsaure Salz dar, welches durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt und dann wieder durch Auflösen in Wasser und Fällen mit reinem, essigsaurem Natron in den freien Farbstoff umgewandelt wurde.

Nach vollendetem Auswaschen mit heissem Wasser trocknete ich denselben bei 135° bis zu konstantem Gewichte und analysierte

1. 0,1220 gr Substanz lieferten
   0,0442 gr Wasser und 0,2536 gr CO_2;
2. 0,1840 gr Substanz lieferten
   0,0660 gr Wasser und 0,3840 gr CO_2;
3. 0,2680 gr Substanz lieferten bei 741 mm Druck und 14° C 21,00 CC Stickstoff.
4. 0,1022 gr Substanz ergaben
   0,0761 gr schwefelsauren Baryt.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{15} H_{12} N_2 SO_4$	I.	II.	III.	IV.
C = 56,96 %	56,68 %	56,91 %	—	—
H = 3,80 %	4,03 %	3,97 %	—	—
N = 8,86 %	—	—	9,13 %	—
S = 10,12 %	—	—	—	10,22 %
O = 20,26 %	—	—	—	—
100,00 %.				

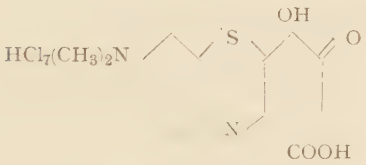
Der Farbstoff zeigt sowohl schwach saure, als auch basische Eigenschaften, er bildet daher mit Säuren und Basen Salze, welche in schönen Kryställchen erhalten werden können. In Wasser ist er nur äusserst wenig löslich und zwar mit rötlich-violetter Farbe.

In Analogie mit dem Gallocyanin erzeugt er auf metallischen Beizen, wie Chromoxyd, Thonerde, blauviolette Färbungen.

Mit konzentriertem Alkali in der Wärme behandelt, spaltet der Farbstoff Dimethylamin ab und geht dabei jedenfalls in ein hydroxyliertes Produkt über, welches sich nur noch wenig in Säuren, ausserordentlich leicht dagegen in Alkalien löst; dasselbe ist rot gefärbt und löst sich in letzterem Reagenz mit derselben Farbe auf, wie das salzsaure Salz des ursprünglichen Farbstoffes in Wasser.

In Anilin löst sich der Farbstoff mit grüner Farbe in der Wärme leicht auf.

Salzsaures Salz.



Löst man den Farbstoff in verdünnter Salzsäure, filtriert und setzt zum Filtrate konzentrierte Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz nach längerem Stehen in schwarzen Krusten, welche sich fest an die Wandungen des Gefässes ansetzen, ab. Will man dasselbe auf diese Weise durch Umkrystallisieren reinigen, so muss man das Verfahren oft wiederholen, um einigermassen schöne Krystalle zu erhalten. Viel schneller kommt man zum Ziele auf folgende Weise:

Man löst den Farbstoff wiederum in verdünnter Salzsäure, filtriert, setzt zum Filtrate (ca. die Hälfte der schwach sauren Flüssigkeit) Alkohol zu und giesst nun konzentrierte Salzsäure nach. Nach einiger Zeit beginnt das salzsaure Salz sich in schönen, glänzenden Nädelchen auszuscheiden. Nach ca. halbtägigem Stehen ist die überstehende Flüssigkeit nur noch ganz wenig gefärbt und enthält nunmehr kaum noch nennenswerte Mengen salzsauren Salzes gelöst.

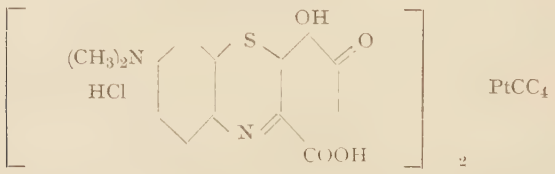
Nach dem Abfiltrieren wurden die Krystallchen mit Alkohol gut ausgewaschen, noch einigemale auf letztere Weise umkrystallisiert, bei 100° getrocknet und analysiert.

1. 0,2035 gr Substanz lieferten
   0,3777 gr Kohlensäure und 0,0763 gr Wasser;
2. 0,1405 gr Substanz lieferten
   0,0585 gr Chlorsilber;
3. 0,1107 gr Substanz lieferten
   0,0457 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 51,06 %	50,62 %	—	—
H = 3,69 %	4,16 %	—	—
Cl = 10,06 %	—	10,28 %	10,21 %

Das salzsaure Salz löst sich in Wasser ausserordentlich leicht mit rötlicher Farbe auf, beim Erhitzen mit viel Wasser dissociiert dasselbe unter Abspaltung von Salzsäure und des freien Farbstoffes.

Platindoppelsalz.



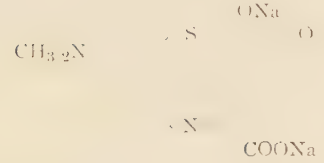
Zur Darstellung dieses Salzes löste ich das analysenreine salzsaure Salz in warmem Wasser, filtrierte und setzte zum Filtrate einen geringen Ueberschuss von Platinchlorid. Es schied sich sofort in Form eines schwärzlichen Pulvers aus.

Dasselbe wurde abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 150° getrocknet und das Platin darin bestimmt:

0,2376 gr Substanz lieferten 0,0456 gr Platin.

Berechnet 18,88 % Platin. Gefunden 19,19 %.

Natronsalz.



Zur Darstellung dieses Salzes verfuhr ich folgendermassen:

Ich löste den analysenreinen freien Farbstoff in verdünnter Natronlauge auf, filtrierte und setzte zum Filtrate Alkohol Das Natronsalz, welches in Alkohol fast unlöslich ist, schied sich nach längerem Stehen in kleinen, in der Flüssigkeit grün schimmernden Krystallchen fast quantitativ aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die ausgeführten Natronbestimmungen stimmten hinlänglich genau mit der Theorie überein.

1. 0,1745 gr Substanz lieferten
   0,0670 gr schwefelsaures Natron;
2. 0,2915 gr Substanz lieferten
   0,1135 gr schwefelsaures Natron.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
12,77 % Na	12,44 %	12,61 %.

Das Natronsalz löst sich in Wasser mit schön blauer Farbe sehr leicht auf.

Auf ganz analoge Weise, wie das Natronsalz dargestellt wurde, entsteht auch ein Kaliumsalz, welches sich aus der alkoholischen Lösung ebenfalls in Form grüner Nädelchen quantitativ ausscheidet.

Ein Natronsalz mit nur einem Atom Natrium im Molekül stellte ich dar, indem ich 5 gr des reinen, salzsauren Farbstoffes in 250 gr Wasser löste, filtrierte und zum Filtrate die genau berechnete Menge reiner Natronlauge setzte. Auf Zusatz von 100 gr Alkohol schied sich dasselbe ebenfalls in Form grüner Kryställchen aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und das Natron darin bestimmt.

0,3046 gr Substanz ergaben
0,0668 gr schwefelsaures Natron.

Berechnet:	Gefunden:
6,80 % Na	7,10 %.

Es löst sich in Wasser ebenso leicht und mit derselben Farbe auf, wie das vorige Salz.

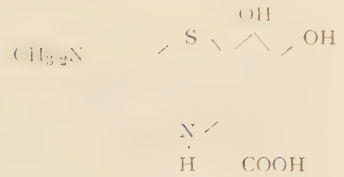
Kalksalz.

Löst man das Natronsalz in Wasser und setzt einen Ueberschuss von Kalkwasser zu, so fällt das Kalksalz in Flocken aus, welche sich bei längerem Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade in Krystalle umwandeln. Die Bildung dieses Salzes kann auch beobachtet werden beim Ausfällen der Farbstofflösung mit gewöhnlichem (kalkhaltigem) Kochsalz. Die Kryställchen dieses Salzes sind stahlblau gefärbt und erteilen beim Umschütteln der Flüssigkeit dieser ein eigenartiges, seideglänzendes Aussehen.

Obwohl die ausgeführten Kalkbestimmungen merklich höher ausfielen, als es die Theorie verlangt, so ist doch kein Zweifel vorhanden, dass wirklich obiges Salz vorliegt.

Der Grund der zu hoch gefundenen Werte ist wohl darin zu erblicken, dass das überschüssige Kalkwasser beim Erwarmen auf dem Wasserbade, beim Abfiltrieren etc. etwas Kohlensäure aus der Luft anzieht und der gebildete kohlensaure Kalk die Analysen in oben besagter Weise beeinträchtigt.

Leukobase.



Der freie Farbstoff lässt sich sowohl wie seine Salze sehr leicht reduzieren.

Die Reduktion geht namentlich sehr gut von statten mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von etwas metallischem Zinn und Erwärmen des Gemenges auf dem Wasserbade.

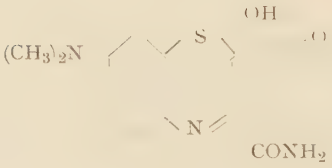
Die Leukobase scheidet sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit schon direkt in der Reduktionsflüssigkeit in Form gelblichweisser Kryställchen aus. Dieselben sind in heissem Wasser etwas löslich und scheiden sich beim Erkalten der Lösung in kleinen, etwas grünlich gefärbten Nädelchen aus, welche sich an der Luft und namentlich beim Trocknen durch Oxydation dunkel färben.

Versuche, die Leukobase zu acetylieren, waren ohne Erfolg. Erhitzte man mit Essigsäureanhydrit bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat, so liess sich zwar eine Reaktion

bemerken, goss man aber die Flüssigkeit in Wasser, so schieden sich immer harzartige Massen aus, welche sich zwar in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Benzol etc., lösten, jedoch nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Von eben so wenig Erfolg waren die Versuche, den Farbstoff zu alkylieren. Ich schlug zu diesem Zwecke verschiedene Wege ein, schloss das Natronsalz mit Jodmethyl im Rohre ein und erwärmte im Wasserbade, leitete in ein Gemenge des salzsauren Salzes mit überschüssigem Alkohol Salzsäuregas ein, erhielt aber in allen Fällen wieder das ursprüngliche Produkt.

Dimethylparaphenylendiaminthiosulfosäure und Gallaminsäure.

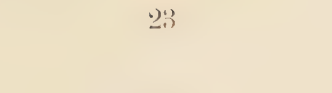


Gallaminsäure wurde schon im Jahre 1852 von A. und W. Knop dargestellt und beschrieben.*) Sie bezeichneten dieselbe damals als Tannigenamsäure. Zwei Jahre später setzte W. Knop die Untersuchungen fort und erkannte sie jetzt als das Amid der Gallussäure.

Später untersuchten sie Schiff und E. Pons**) genauer und teilten ihr folgende Konstitution zu:

*) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. 1852, 479.

**) Bericht 15. 1592 und 18. 487.



Hiernach ist sie also aufzufassen als Gallussäure, in welcher Hydroxyl der Carboxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt ist. Sie entsteht nach A. und W. Knop am besten aus Gerbsäure mit Ammoniumsulfit, welche Methode auch Schiff und Pons für die praktischste halten. Die Gallaminsäure krystallisiert in schön ausgebildeten Krystallen mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welche bei 243° schmelzen, beim Erhitzen auf 245° aber schon unter Gasentwicklung und Bräunung vollständige Zersetzung erleiden.

Sie wurde schon früher zur Darstellung von Farbstoffen angewandt: so liefert sie z. B. mit Nitrosodimethylanilin, ganz analog der Gallussäure, einen, dem Gallocyanin ähnlichen, blauvioletten Farbstoff, welcher unter dem Namen Gallaminblau Verwendung findet.

Da die Gallaminsäure, wie oben erwähnte Forscher zeigten, schon bei gelindem Erwärmen mit mässig konzentriertem Alkali leicht in Gallussäure und Ammoniak gespalten wird, so war auch in unserem Falle eine solche Spaltung nicht ausgeschlossen.

Zur Darstellung der vorliegenden Verbindung musste daher jedes Erwärmen vermieden werden, und so resultierte denn in der That, wie durch die weiter unten angeführten Analysenwerte bestätigt wird, ein Farbstoff, welcher ein Stickstoffatom mehr enthält als der vorhin beschriebene.

10 gr Thiosulfosäure und 7 gr Gallaminsäure werden mit 16 gr Natronhydrat und Wasser auf 1 Liter gebracht, der Kolben bis an den Hals gefüllt, um dem Gemisch keine zu grosse Oberfläche, also nur eine sehr geringe Menge Luftsauerstoff zu bieten. Man verkorkt hierauf das Gefäss und lässt

es ungefähr einen Tag stehen. Nach dieser Zeit ist die Bildung der Leukobase vor sich gegangen, welche durch Einleiten von Luft sehr rasch und vollkommen oxydiert wird.

Das Natronsalz, welches im Gegensatz zu demjenigen des vorigen Farbstoffes in Wasser sehr schwer löslich ist, scheidet sich in der alkalischen Flüssigkeit direkt krystallinisch aus. Löst man dasselbe in verdünnter Salzsäure auf und setzt essigsaures Natron zu, so scheidet sich der freie Farbstoff in kleinen Krystallchen ab, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten Dieselben wurden abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und der Elementaranalyse unterworfen.

1. 0,2084 gr Substanz lieferten
   0,4140 gr Kohlensäure und 0,0860 gr H_2O.

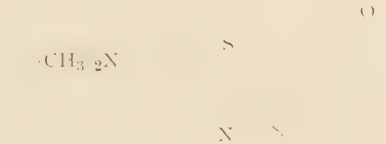
2. 0,2140 gr Substanz lieferten
   0,4265 gr Kohlensäure und 0,0925 gr Wasser.

3. 0,2395 gr Substanz lieferten bei 734 mm Druck und 25° C = 28,10 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{13}N_3SO_3 + H_2O$	I.	II.	III.
C = 54,05 %	54,18 %	54,35 %	—
H = 4,50 %	4,58 %	4,80 %	—
N = 12,61 %	—	—	13,03 %

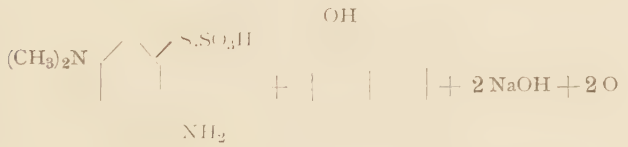
Dieser Farbstoff zeigt ebenfalls sowohl schwach saure als auch basische Eigenschaften; durch Reduktion geht er leicht in seine zugehörige Leukoverbindung über. Seine Bildung aus den beiden Komponenten, Thiosulfosäure und Gallaminsäure, ist vollkommen analog derjenigen des vorigen Farbstoffes; es sei daher hier nur auf das oben dargestellte Schema hingewiesen.

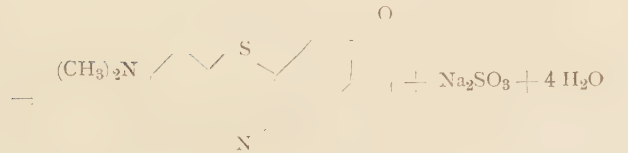
Dimethylparaphenylendiaminthiosulfosäure und αNaphtol.



Zur Darstellung dieses Farbstoffes verfährt man folgendermassen:

Man löst 20 gr Thiosulfosäure in 2 Liter heissen Wassers, fügt dazu 1 Mol. αNaphtol, setzt hierauf 30 gr Aetznatron und etwas ammoniakalische Kupferlösung zu. Man oxydiert nun unter Erwärmen auf dem Wasserbade durch Einleiten von Luft, was sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, da die Farbstoffbildung nur sehr langsam von statten geht. Der Vorgang bei diesem Prozesse ist wieder analog den vorigen. Es greifen die beiden Kerne in einander unter Abspaltung von schwefligsaurem Natron und 4 Mol. Wasser.





Der gebildete Farbstoff scheidet sich in dem Masse, wie die Oxydation vorschreitet, aus und zwar in Form kleiner, glanzender Krystallchen, welche abfiltriert und gut ausgewaschen werden. Um dieselben weiter zu reinigen, löste ich sie in heissem Eisessig, worin sie mit tiefblauer Farbe ziemlich leicht löslich sind, auf und filtrierte. Da sich das gebildete essigsaure Salz schon im heissen Filtrate ausschied, erhitzte ich dasselbe nochmals zum Sieden und liess nun erkalten, wobei sich das Salz in grossen, prachtvollen, grunen Nadeln ausschied. Dieselben wurden abfiltriert, mehreremale aus Eisessig umkrystallisiert, die anhaftende Mutterlauge jedesmal mit heissem Wasser weggewaschen und schliesslich wieder in Eisessig gelöst und zur Gewinnung des freien Farbstoffes in verdünntes Ammoniak gegossen.

Die nun in braunen Flocken ausgeschiedene Substanz wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und analysiert.

1. 0,2464 gr Substanz ergaben bei 733 mm Druck und 24° C 21,20 CC Stickstoff;

2. 0,1473 gr Substanz lieferten
   0,3800 gr Kohlensäure und
   0,0677 gr Wasser;

3. 0,1433 gr Substanz lieferten
   0,1113 gr schwefelsauren Baryt.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
N = 9,15%	9,58%	—	—
C = 70,59%	—	70,36%	—
H = 4,58%	—	5,10%	—
S = 10,46%	—	—	10,66%
O = 5,22%	—	—	—
100,00%			

Die Eigenschaften dieses Körpers charakterisieren ihn als schwache Base. Er bildet mit Säuren Salze, nicht aber mit Alkalien. Letzterer Umstand beweist, dass die Chinongruppe im sauerstoffhaltigen Rest liegt, denn läge sie im stickstoffhaltigen Rest, so müsste der Körper durch die alsdann vorhandene Hydroxylgruppe befähigt sein, mit Alkalien Salze zu bilden.

Bei 245° C. schmilzt der Farbstoff unzersetzt zu einer goldgelben Flüssigkeit.

Sein salzsaures Salz entsteht, wenn man zu der Eisessiglösung des Farbstoffes konzentrierte Salzsäure fügt. Es scheidet sich in kleinen, in der Flüssigkeit grün schimmernden Krystallchen aus.

Der freie Farbstoff sowohl, wie seine Salze lösen sich in Alkohol etwas auf und zwar mit prachtvoller roter Fluorescenz; auch in andern Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Benzol etc. sind dieselben etwas mit derselben Fluorescenz löslich. Dieselbe ist jedoch nur in neutraler Lösung zu bemerken.

Die Leukobase dieses Farbstoffes erhält man am besten, wenn man ihn, in Eisessig gelöst, allmählich in eine erwärmte salzsaure Zinnchlorürlösung einfliessen lässt. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure scheidet sich dieselbe in Form kleiner, gelblich-weisser Kryställchen aus.

Dieselben sind in Wasser löslich und in saurem Zustande luftbeständig, mit Alkali in Berührung gebracht, oxydieren sie sich dagegen momentan unter Ausscheidung des Farbstoffes.

Bromderivat.

Löst man 1 Mol. des Farbstoffes in heissem Eisessig und fügt 4 Mol. Brom zu, so treten direkt Dämpfe von Bromwasserstoff auf und es scheiden sich sofort kleine Krystallchen aus, welche jedenfalls ein Gemenge eines zweifach und dreifach bromierten Produktes des obigen Farbstoffes darstellen.

Dieselben sind in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe leicht, in Eisessig mit roter Farbe nur sehr wenig löslich. In alkoholischer Kalilauge sind sie spurenweise mit blauer Farbe löslich, währenddem sie in wässriger Kalilauge absolut unlöslich sind.

In siedendem Alkohol lösen sie sich mit roter Farbe etwas auf und krystallisieren beim Erkalten wieder aus.

Die so gereinigten Kryställchen wurden abfiltriert, gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet und das Brom darin bestimmt.

1. 0,2047 gr Substanz lieferten
   0,1827 gr Bromsilber;

2. 0,3162 gr Substanz lieferten
   0,2820 gr Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:	
zweifach bromiertes Produkt	I.	II.
34,50 % Br	37,99 %	37,95 %
dreifach bromiertes Produkt		
42,20 % Br.		

Die gefundenen Zahlenwerte lassen sich zwar trotz ihrer genauen Uebereinstimmung nicht mit den Zahlen eines einheit-

lich bromierten Produktes in Einklang bringen, sie lassen jedoch die Vermutung zu, dass hier, wie oben gesagt, ein Gemenge eines zweifach und dreifach bromierten Körpers vorliegt, denn die Zahlen liegen ziemlich genau in der Mitte zwischen diesen.

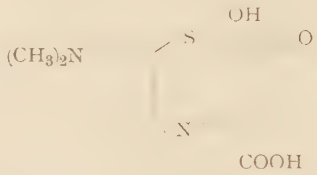
Dimethylparaphenylendiaminthiosulfosäure und Resorcin.

Resorcin wirkt in alkalischer Lösung in ganz analoger Weise wie die vorher behandelten Agentien auf die Thiosulfosäure ein.

Alle Versuche jedoch, den Farbstoff in der für die Analyse erforderlichen Reinheit zu erhalten, führten zu keinem Resultate.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Aus der Thiosulfosäure des Dimethylparaphenylendiamins entsteht mit 1 Mol. Gallussäure in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Luft der Farbstoff.



2. Das salzsaure Salz bildet grün glänzende Nadeln, welche in Wasser mit rötlicher Farbe sehr leicht löslich sind.

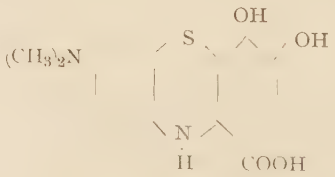
3. Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes gebracht, erzeugt ein Platindoppelsalz.

4. Aus dem salzsauren Salze oder dem freien Farbstoffe erhält man mit Natronlauge ein Natronsalz, mit Kalilauge ein Kalisalz, beide in Form grüner Nädelchen.

5. Ein Natronsalz mit nur einem Atom Natrium im Molekül entsteht, wenn man die theoretische Menge Natronlauge anwendet; es bildet ebenfalls grüne Nädelchen.

6. Aus dem Natronsalz entsteht mit Kalkwasser in der Wärme ein Kalksalz in stahlblauen Kryställchen.

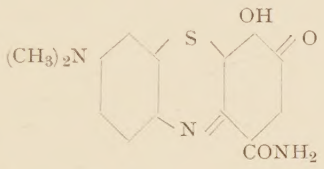
7. Durch Reduktion des Farbstoffes mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man die Leukobase in Form gelblich-weisser Kryställchen.



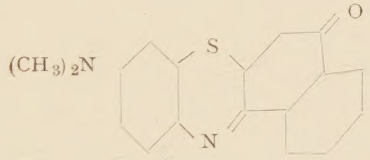
8. Versuche, dieselbe zu acetylieren, waren ohne Erfolg.

9. Versuche, den Farbstoff zu alkylieren, lieferten immer wieder das Ausgangsmaterial.

10. Aus 1 Mol. Dimethylparaphenylendiaminthiosulfosäure und Gallaminsäure entsteht ein Farbstoff:



11. Dieselbe Thiosulfosäure liefert mit 1 Mol. α Naphtol den Farbstoff:



12. Durch Behandeln desselben mit Brom entsteht ein Körper, welcher ein Gemenge eines zweifach und dreifach bromierten Produktes darstellt.